

Оптические свойства флюорита в широкой области энергий

© В.В. Соболев[¶], А.И. Калугин

Удмуртский государственный университет,
426034 Ижевск, Россия

(Получена 30 октября 2000 г. Принята к печати 22 мая 2001 г.)

Проведено сопоставление экспериментальных, экспериментально-расчетных и теоретических спектров коэффициента отражения R , показателей поглощения k и преломления n кристалла флюорита в области энергий 6–35 эВ. Определены их основные особенности и общие закономерности. Выявлены существенные разногласия между различными экспериментальными и экспериментально-расчетными данными R , k , n , а также результатами расчета в пяти теоретических моделях. Установлен наиболее достоверный спектр R , обнаружено в основном хорошее согласие экспериментально-расчетных спектров k с теоретическими данными для двух моделей.

Ионные кристаллы со структурой флюорита общепризнаны как перспективные оптические материалы в области вакуумного ультрафиолета, матрицы для примесей (особенно редкоземельных примесей), твердые электролиты. Поэтому исследования их электронной структуры в широкой области энергии особенно актуальны. Однако экспериментальные оптические спектры и теоретические расчеты энергетических зон весьма противоречивы и неполны [1–11]: экспериментальные спектры сильно различаются по количеству максимумов и их интенсивности, а теоретические результаты — по величине прямой запрещенной зоны E_{gd} , ширине верхней валентной зоны, дисперсии и структуре зон проводимости. Недавние теоретические расчеты спектров мнимой части диэлектрической проницаемости $\varepsilon_2(E)$ CaF_2 в диапазонах 10–27 эВ [10] и 8–20 эВ [11] не соотносятся друг с другом, но позволяют существенно глубже и полнее анализировать экспериментальные результаты электронной структуры этого кристалла.

Для CaF_2 известны экспериментальные спектры отражения $R(E)$ в области энергий $E = 6–36$ эВ при температурах $T = 90$ и 300 К [2], $E = 5–21$ эВ при $T = 4.2$ и 300 К [3], реальной и мнимой частей диэлектрической проницаемости $\varepsilon_1(E)$ и $\varepsilon_2(E)$ в области $E = 10–35$ эВ при $T = 300$ К, полученные методом эллипсометрии [4] и рассчитанные из спектра характеристических потерь электронов [5]. Результаты этих работ также не сопоставлялись, несмотря на то что расхождения между данными существенны.

1. Методика расчетов

Наиболее полную информацию об электронной структуре в широкой области энергий собственного поглощения предоставляет обширный комплекс фундаментальных функций [12]: коэффициенты отражения $R(E)$ и поглощения $\mu(E)$, показатели преломления $n(E)$ и поглощения $k(E)$, реальная $\varepsilon_1(E)$ и мнимая $\varepsilon_2(E)$ части диэлектрической проницаемости, функция характеристических объемных потерь электронов $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$ и

др. Этот комплекс функций рассчитан нами на основе одной из двух (R, ε_2) или двух ($\varepsilon_1, \varepsilon_2$) функций из работ [2–5,10,11]. В настоящем сообщении рассмотрены результаты для спектров R, n, k . Цель настоящей работы состоит в получении спектров $k(E), n(E), R(E)$ с помощью известных экспериментальных данных для $R(E), \varepsilon_2(E), \varepsilon_1(E)$ и теоретических данных для $\varepsilon_2(E)$, сравнении и анализе всех экспериментальных и расчетных спектров $k(E), n(E)$ и $R(E)$, а также их обсуждении. Актуальность изучения этих трех оптических функций вызвана тем, что в распространенном случае нормального падения света спектры $R, \varepsilon_2, \varepsilon_1$ непосредственно определяются через k и n по простым формулам: $R = [(n-1)^2 + k^2][(n+1)^2 + k^2]^{-1}$, $\varepsilon_2 = 2nk$, $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$. Расчеты спектров $R(E), n(E)$ и $k(E)$ выполнены при помощи соотношений Крамерса–Кронига по многократно апробированным методикам [12,13].

2. Результаты расчетов и их обсуждение

Нами рассчитаны спектры $R(E)$ на основе экспериментально-расчетных спектров $\varepsilon_2(E)$ и $\varepsilon_1(E)$, полученных методами эллипсометрии [4] и характеристических потерь электронов [5], а также теоретических спектров $\varepsilon_2(E)$ [10,11]. На рис. 1 они представлены кривыми 3 [4], 4 [5], а также кривыми 5 [10] и 6 [11], экспериментальные спектры $R(E)$ работ [2,3] показаны кривыми 1 и 2.

Кроме того, рассчитаны спектры $k(E)$ и $n(E)$ (см. рис. 2) с помощью экспериментальных спектров $R(E)$ работ [2] (кривая 1), [3] (кривая 2), экспериментально-расчетных спектров $\varepsilon_2(E)$ и $\varepsilon_1(E)$ работ [4] (кривая 3), [5] (кривая 4) и теоретических спектров $\varepsilon_2(E)$ работ [10] (кривая 5) и [11] (кривая 6).

Прежде чем анализировать спектры отражения, необходимо отметить основные особенности экспериментальных методов работ [2–5]. Образцы CaF_2 представляли собой сколы монокристаллов [2–4] и тонкие поликристаллические пленки [5]. Источниками света

[¶] E-mail: sobolev@uni.udm.ru

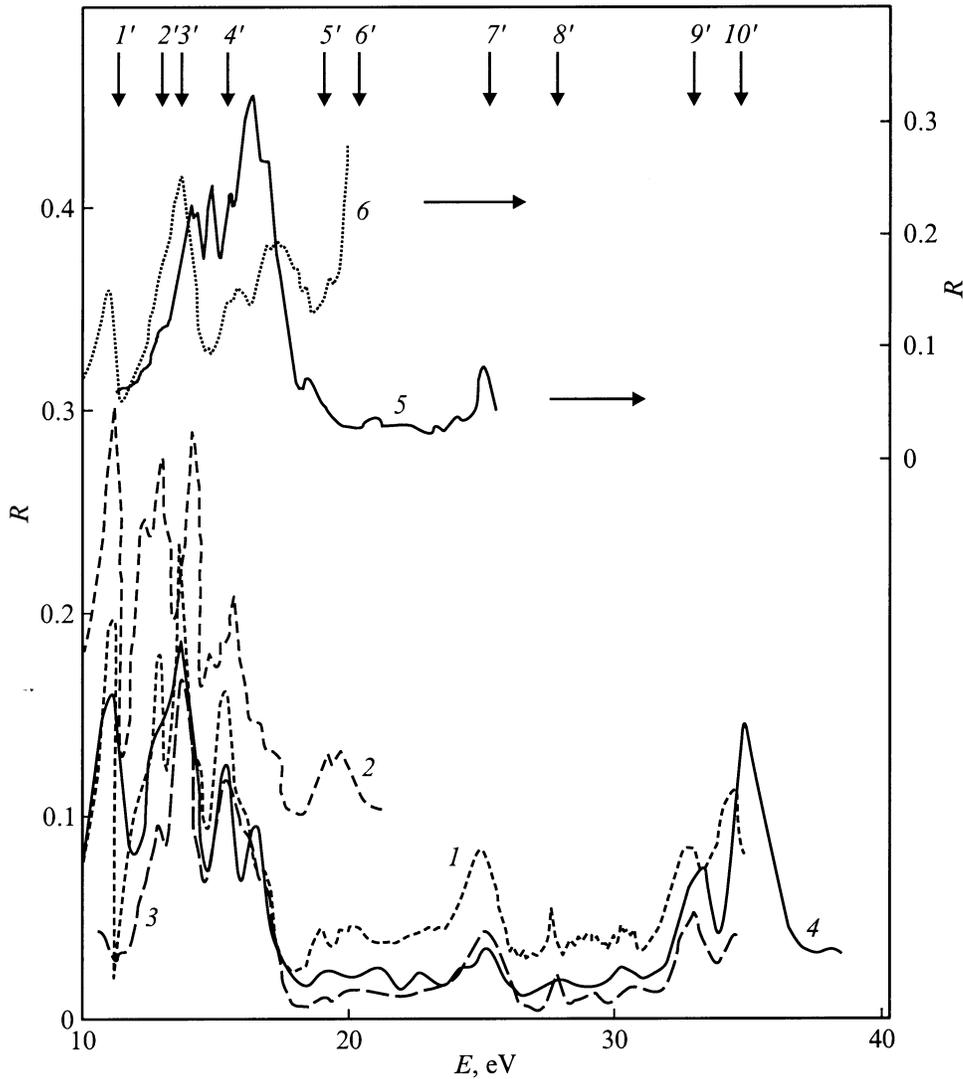


Рис. 1. Спектры отражения флюорита, измеренные с помощью синхротронного излучения в области 6–36 эВ при 90 К [2] (1) и обычного источника света в области 5–21 эВ при 4.2 К [3] (2), рассчитанные на основе экспериментальных спектров ε_2 в области 10–35 эВ при 300 К [4] (3) и характеристических потерь электронов $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$ в области 10–40 эВ при 300 К [5] (4), а также теоретических спектров ε_2 [10] (5) и [11] (6);верху стрелками отмечены и пронумерованы десять наиболее интенсивных максимумов R [2].

были синхротронное излучение [2,4] и разряд газов в капилляре [3]. Особенности определения функции $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$ из измеряемых параметров потерь электронов обычно не гарантируют достаточно высокой точности самой функции потерь, а значит, и рассчитанных по ней спектров $\varepsilon_2(E)$ и $\varepsilon_1(E)$ в работе [5]. В работе [4] подчеркивается, что измеряемые данные в области энергии $E < 11$ эВ недостоверны из-за несовершенства системы монохроматизации света. Это не позволило в [4] зарегистрировать самую длинноволновую полосу свободного экситона в области энергии $E < 12$ эВ.

Из анализа четырех спектров отражения (рис. 1, кривые 1–4) следует, что по интенсивности кривая 2 (кривая 3) сильно завышена (занижена) относительно кривой 1. Кривая 4 в основном согласуется с кривой 1 в

области энергии $E < 18$ эВ и сильно занижена в области $E > 18$ эВ. Во всех спектрах выделяются 10 наиболее интенсивных полос, которые отмечены стрелками и пронумерованы. В работе [4] интенсивность полосы 2' чрезвычайно сильно занижена. Согласно дополнительным прямым измерениям $R(E)$ в области энергии $E \lesssim 11$ эВ в максимуме полосы 1' равен $R = 0.12$, т. е. почти в 2 раза меньше, чем на кривой 1. Это убедительно свидетельствует о том, что коэффициент отражения $R(E)$, полученный в работе [4], в области первых двух полос 1', 2' очень сильно занижен и некорректен. Эта ошибка настолько велика, что ставит под сомнение значения R этой работы во всей области энергии до 35 эВ. Наличие очень острых максимума и минимума ($R \approx 0.02!$) на кривой 1 и существенно большего отражения на кривой 2

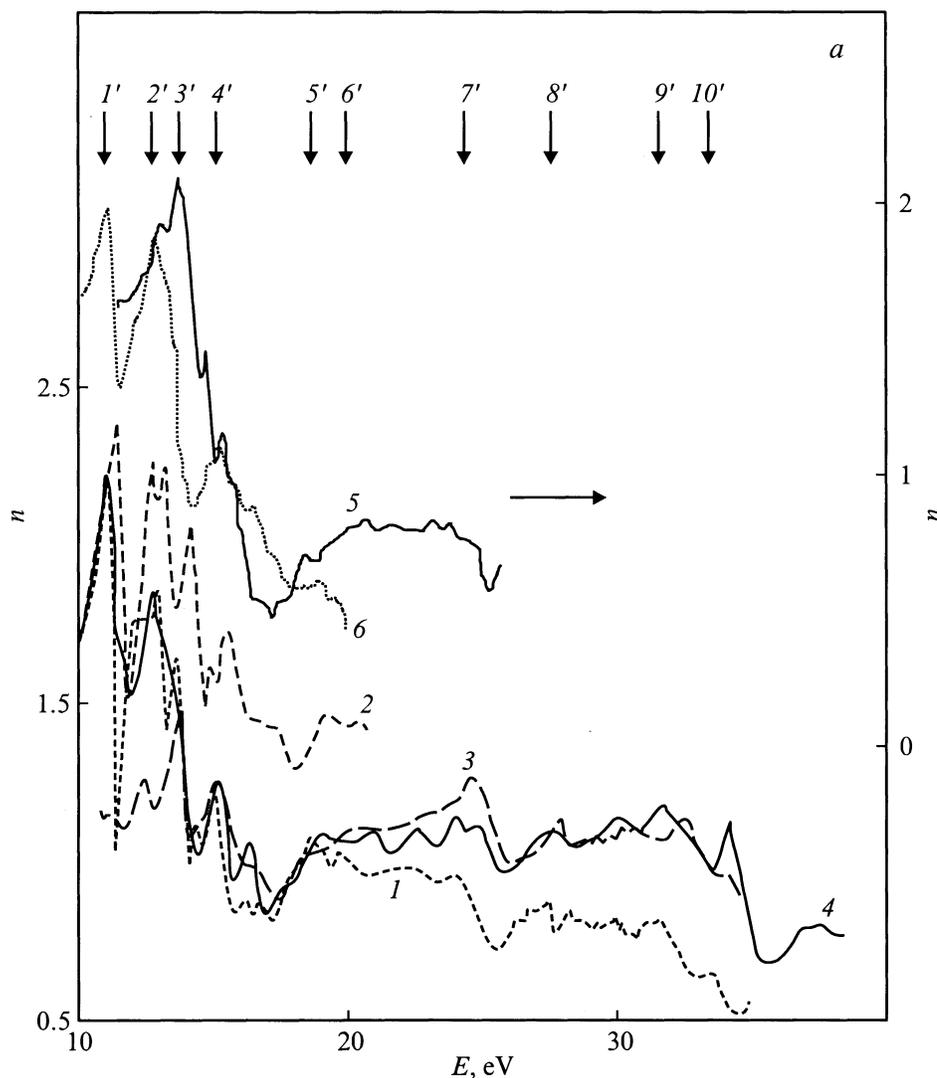


Рис. 2. Спектры показателей преломления n (а) и поглощения k (b) флюорита, рассчитанные на основе экспериментальных спектров отражения [2] (1), [3] (2), ϵ_2 [4] (3), $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ [5] (4) и теоретических спектров ϵ_2 [10] (5), [11] (6); вверху стрелками отмечены и пронумерованы десять наиболее интенсивных максимумов R [2].

относительно данных 1, 4 в области $E < 10.8$ эВ свидетельствует в пользу большей достоверности кривой 1 работы [2] и сильного завышения $R(E)$ на кривой 2 работы [3]. Положения многих максимумов четырех кривых $R(E)$ различаются в интервале 0.1–0.3 эВ. Это, по-видимому, обусловлено особенностями калибровок шкалы энергии спектрометров, принятых в работах [2–5]. Итак, наиболее правильный спектр отражения CaF_2 получен, по-видимому, в работе [2].

Особенно убедительно сильное завышение экспериментальных данных работы [3] наблюдается из расчетных спектров показателя поглощения $k(E)$ (рис. 2, а): значения k (кривая 2) в 3–4 раза больше, чем значения k трех других кривых (кривые 1, 3, 4). Данные кривых 1, 3, 4 хорошо согласуются в интервалах энергий $E = 10$ –18 и 25–32 эВ. В области $E = 18$ –25 эВ

значения k кривой 1 больше двух других случаев в ~ 1.4 (кривая 4), 2 раза (кривая 3). Это обусловлено соответствующим занижением отражения в работах [4,5] относительно данных работы [2]. Наибольшие значения k по данным кривой 1 равны 1.04 ($1'$, $E = 11.20$ эВ), 1.02 ($2'$, $E = 13.10$ эВ), 1.23 ($3'$, $E = 13.80$ эВ), 0.88 ($4'$, $E = 15.30$ эВ), 0.44 ($5'$, $E = 19.10$ эВ; $6'$, $E = 20.20$ эВ), 0.51 ($7'$, $E = 24.75$ эВ), 0.38 ($8'$, $E = 27.60$ эВ; $9'$, $E = 32.20$ эВ), 0.89 ($10'$, $E = 34.20$ эВ).

В отличие от спектров $R(E)$ и $k(E)$ данные трех кривых (1, 2, 4) для $n(E)$ в области самой длинноволновой полосы $1'$ согласуются хорошо, а в области двух следующих полос ($2'$, $3'$) их расхождения сравнительно невелики. В области больших энергий данные кривой 2 явно завышены, так же как и значения $n(E)$ кривых 3 и 4 в области $E > 20$ эВ.

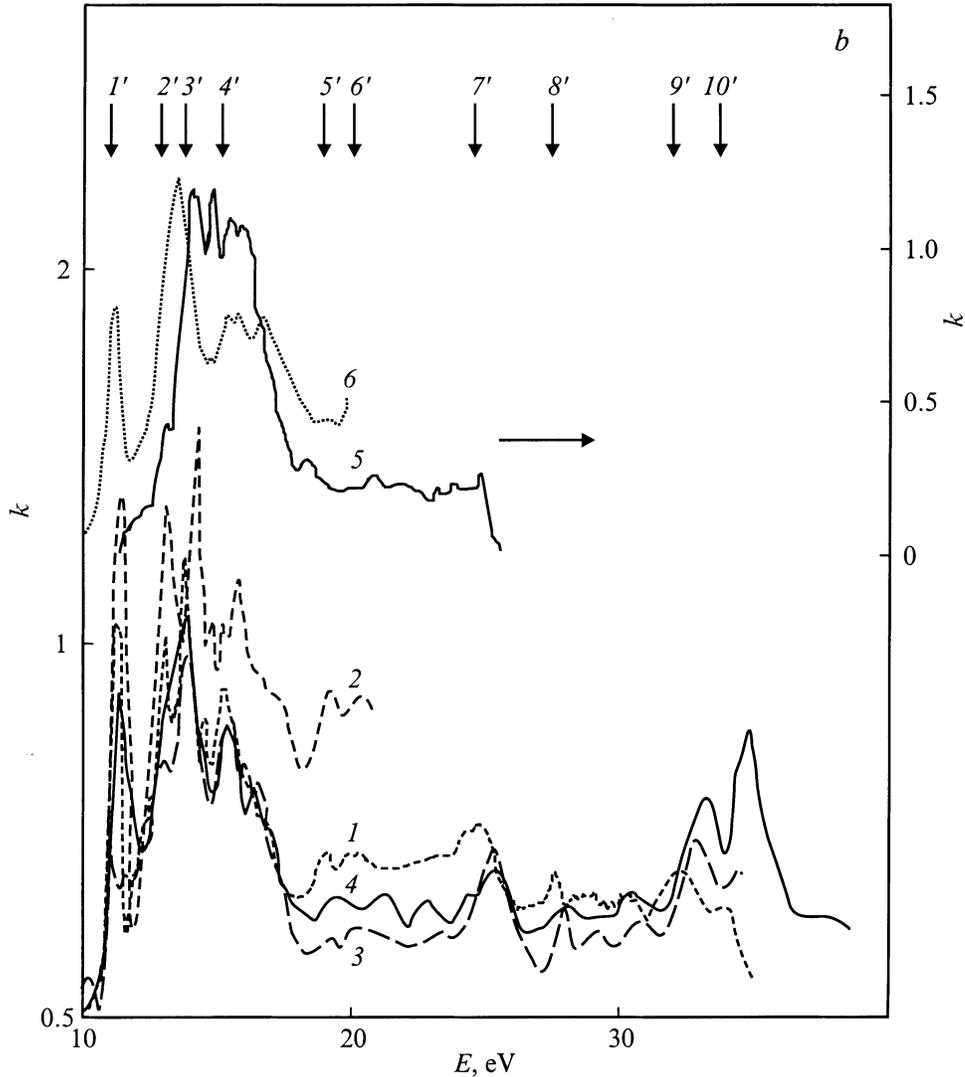


Рис. 2 (продолжение).

Анализ экспериментальных спектров $R(E)$ и экспериментально-расчетных $k(E)$, $n(E)$ свидетельствует о том, что наиболее правильный экспериментальный спектр $R(E)$ в области $E = 10-35$ эВ получен в работе [2]; в области $E = 20-35$ эВ возможно дополнительное уточнение на основе усреднения спектров трех случаев (кривые 1, 3, 4).

Теоретические спектры $\varepsilon_2(E)$ флюорита рассчитаны в области $E = 10-27$ эВ тремя методами [10]: самосогласованным методом OLCAO из первых принципов в приближении LDA без учета ($G1$) или с учетом ($G2$) поправок на самодействие, а также с дополнительным простым сдвигом зон проводимости вверх на ~ 5.1 эВ для согласования теоретической величины запрещенной зоны E_g с экспериментальной ($G3$). В работе [11] спектры $\varepsilon_2(E)$ рассчитаны в области $E = 8-20$ эВ в приближении LDA и квазичастиц из первых принципов без учета ($B2$) или с учетом ($B1$) взаимодействия

электронно-дырочных пар. Нами на основе этих пяти моделей $\varepsilon_2(E)$ работ [10,11] были рассчитаны спектры $R(E)$, $k(E)$, $n(E)$. Два ($B1$, $G2$) из этих пяти теоретико-расчетных спектров наиболее согласуются с экспериментальными данными для $R(E)$ и экспериментально-расчетными данными для $k(E)$ и $n(E)$. Поэтому для краткости далее рассмотрим наши теоретико-расчетные спектры двух моделей ($B1$, $G2$). Самый длинноволновый чисто экситонный максимум $1'$ теоретико-расчетного спектра $k(E)$ по модели $B1$ с точностью до 0.05 эВ совпадает с экспериментально-расчетным значением (рис. 2, b , кривые 1 и б). Далее, на кривой б наблюдается самый интенсивный максимум $3'$ при 13.6 эВ, смещенный относительно экспериментально-расчетного в область меньших энергий всего лишь на 0.2 эВ, и слабо выраженная ступенька на месте интенсивного максимума кривой 1.

Максимумы $3'-6'$ кривой б смещены относительно максимумов кривой 1 в область меньших энер-

гий на 0.2 ($3'$), 0.7–1 эВ ($5'$, $6'$) и больших энергий на 0.2 эВ ($4'$, $7'$); вместо максимума I' в теоретико-расчетном спектре проявляется ступенька. По второй теоретико-расчетной модели ($G2$) максимумы $k(E)$ сдвинуты относительно максимумов кривой I в область больших энергий на ~ 0.2 – 0.5 эВ; экситонный пик I' , естественно, отсутствует. Это свидетельствует об очень хорошем согласии трех экспериментально-расчетных и двух теоретико-расчетных спектров $k(E)$ флюорита по структуре и интенсивности в широкой области энергии $E = 9$ – 26 эВ.

Аналогичное большое детальное сходство установлено и для спектров $n(E)$ (рис. 2, a).

Теоретические спектры $\varepsilon_2(E)$ в работах [10,11] сопоставлены с явно несовершенными экспериментальными данными работы [4] без обсуждения конкретной природы максимумов. В работе [10] даны три модели зон ($G1$, $G2$, $G3$) по направлениям GL , GX , GK . Наиболее правильная из них модель $G2$ занижает E_g на $\Delta E \approx 3.4$ эВ. С учетом этой поправки нами оценены энергии возможных наиболее интенсивных межзонных переходов при $E \approx 12.9$ эВ для Γ (V_1-C_2) и 13.0 эВ для GK (V_1-C_1) ($2'$), 13.5 эВ для Γ (V_2-C_1), 13.4 эВ для GK (V_1-C_2) и 14.4 эВ для GL (V_1-C_1) ($3'$), 15.4 эВ для Γ (V_1-C_3), GK (V_1-C_3 , C_4) и GL (V_2-C_2) ($4'$), 17.5 эВ для GL (V_2-C_3) ($5'$), 19.5 эВ для Γ (V_2-C_3) и GL (V_2-C_4) ($6'$), 25.4 эВ для GL (V_2-C_4) ($7'$). Многие максимумы $k(E)$ и $R(E)$ могут быть обусловлены метастабильными экситонами. В этом случае они смещены в область меньших энергий приблизительно на энергию связи относительно энергий межзонных переходов.

Итак, наиболее правильный спектр отражения получен в работе [2]; в области энергии 18–35 эВ возможна конкуренция данных работ [2,4]. Значения $R(E)$ работы [3] сильно завышены в областях $E < 13$ эВ и $E > 17$ эВ, а спектр отражения работы [4] сильно искажен по интенсивности в области $E < 13$ эВ. Особенно убедительно сильное завышение значений $R(E)$ [3] заметно при сравнении спектров $k(E)$ четырех случаев. Теоретико-расчетные спектры $k(E)$, $n(E)$ и $R(E)$, полученные нами по двум моделям спектров $\varepsilon_2(E)$ работ [10,11], хорошо согласуются с экспериментальными для $R(E)$ [2] и экспериментально-расчетными спектрами для $k(E)$ и $n(E)$, установленными на основе экспериментально-расчетных спектров $\varepsilon_2(E)$ и $\varepsilon_1(E)$ работ [4,5].

Установленные существенно более точные спектры $R(E)$, $k(E)$ и $n(E)$ флюорита в широкой области энергии фундаментального поглощения создают основу для более глубокого понимания оптических свойств этого кристалла, более обоснованного и глубокого развития теории электронной структуры кристаллов группы флюорита с учетом экситонов и детальным определением конкретной природы максимумов спектров $k(E)$ и $R(E)$.

Авторы благодарны В.П. Жукову, В.М. Зайнуллинной, Н.В. Старостину, Р.А. Эварестову, W.Y. Ching, G.W. Rubloff, J. Frandon за отписки работ.

Работа выполнена при поддержке Центра фундаментальных исследований (Санкт-Петербургский государственный университет).

Список литературы

- [1] В.В. Соболев. *Зоны и экситоны галогенидов металлов* (Кишинев, Штиинца, 1987).
- [2] G.W. Rubloff. Phys. Rev. B, **5**, 662 (1972).
- [3] В.А. Ганин, М.Г. Карин, В.К. Сидорин, К.К. Сидорин, Н.В. Старостин, Г.П. Старцев, М.П. Шепилов. ФТТ, **16**, 3545 (1974).
- [4] J. Barth, R.L. Johnson, M. Cardona, D. Fuchs, A.M. Bradshaw. Phys. Rev. B, **41**, 3291 (1990).
- [5] F. Frandon, B. Lahaye, F. Pradal. Phys. St. Sol. (b), **53**, 565 (1972).
- [6] Л.К. Ермаков, П.А. Родный, Н.В. Старостин. ФТТ, **33**, 2542 (1991).
- [7] J.P. Albert, C. Jouanin, C. Gout. Phys. Rev. B, **16**, 925 (1977).
- [8] R.A. Evarestov, J.V. Murin, A.V. Petrov. J. Phys.: Condens. Matter, **1**, 6609 (1989).
- [9] V.M. Zainullina, V.P. Zhukov, V.M. Zhukovsky. Phys. St. Sol. (b), **210**, 145 (1998).
- [10] F. Gan, Y.-N. Xu, M.-Z. Huang, W.Y. Ching. Phys. Rev. B, **45**, 8248 (1992).
- [11] L.X. Benedict, E.L. Shirley. Phys. Rev. B, **59**, 5441 (1999).
- [12] В.В. Соболев, В.В. Немошкаленко. *Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронная структура полупроводников* (Киев, Наук. думка, 1988).
- [13] В.В. Соболев, Е.Л. Бусыгина. ФТП, **33**, 31 (1999).

Редактор Л.В. Шаронова

The optical properties of the fluorite in a wide energy range

V.V. Sobolev, A.I. Kalugin

Udmurt State University,
426034 Izhevsk, Russia

Abstract The comparison between experimental, experimental-calculated and theoretical spectra of reflectance R , refractive index n , extinction factor k for the fluorite crystal has been done in the energy range from 6 to 35 eV. Their peculiarities and common properties were determined. Essential differences between them were revealed. A true R spectrum and on the whole good agreement between experimental-calculated k -spectra and theoretical data obtained for two models were established.